PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT	То:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202
Date of mailing (day/month/year) 17 July 2001 (17.07.01)	ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP00/10129	Applicant's or agent's file reference G 61243 -ms
International filing date (day/month/year) 14 October 2000 (14.10.00)	Priority date (day/month/year) 28 October 1999 (28.10.99)
Applicant GUPTA, Ashok, Kumar et al	
The designated Office is hereby notified of its election made. In the demand filed with the International Preliminar 11 May 2001 in a notice effecting later election filed with the International Preliminar 7. The election was was not made before the expiration of 19 months from the priority Rule 32.2(b).	y Examining Authority on: (11.05.01) national Bureau on: date or, where Rule 32 applies, within the time limit under
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer F. Baechler
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TR . TY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

1	
	•
	•
_	_

Applicant's or agent's file reference G 61243 -ms	FOR FURTHER ACT		ication of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)		
International application No. PCT/EP00/10129					
International Patent Classification (IPC) or no H01M 4'88,	ational classification and I	PC			
Applicant FOR	SCHUNGSZENTRU	M JÜLICH GN	ИВН		
Authority and is transmitted to the ap	oplicant according to Artic	e 36.	International Preliminary Examining		
This report is also accompan been amended and are the batter (see Rule 70.16 and Section)	2. This REPORT consists of a total of5 sheets, including this cover sheet. This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of1 sheets.				
3 This report, ontains indications relati	ing to the following items:		-1		
This report contains indications relating to the following items:					
Date of submission of the demand	Da	e of completion o	f this report		
11 May 2001 (11.05.0)1)	25 Sep	otember 2001 (25.09.2001)		
Name and mailing address of the IPEA/EP	Au	horized officer			
Egocimile No	l Ta	mbana Na			

Translation

aternational application No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/EP00/10129

I. Basis of the report	I. Basis of the report				
This report has been drawn under Article 14 are referred to	on the basis of (Replacement shee	ets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation and are not annexed to the report since they do not contain amendments.).			
x the internationa	al application as originally filed.				
x the description,	pages 1-8	_, as originally filed,			
	pages	_ , filed with the demand.			
	pages	, filed with the letter of			
	pages	, filed with the letter of			
the claims.	Nos. 6-12	_ , as originally filed,			
	Nos.	, as amended under Article 19.			
	Nos.	filed with the demand,			
	Nos. <u>1-5</u>	, filed with the letter of 11 September 2001 (11.09.2001) .			
	Nos.	, filed with the letter of			
the drawings.	sheets/fig	_ , as originally filed.			
	sheets/fig	_ , filed with the demand,			
	sheets/fig	. filed with the letter of,			
	sheets/fig	, filed with the letter of			
2. The amendments have resulted	ed in the cancellation of:				
the description.	pages				
the claims.	Nos.				
the drawings,	sheets/fig				
		endments had not been made, since they have been considered Supplemental Box (Rule 70.2(c)).			
4. Additional observations, if ne	ecessary:				
		i			

PCT/EP 00/10129

V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement			
Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
.,	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Documents

D1: EP-A-0 945 910.

2. Novelty

D1 discloses a method for applying to a polymer membrane an ink or paste containing a catalytically active metal (for example Pt/C) and a polymer (Nafion). As solvents, D1 envisages, inter alia, applar hydrophobic solvents such as hydrocarbon mixtures (Shell-sol D70: a mixture of 50% C11-C13 hydrocarbons and 50% naphthenes). However, an additional hydrophilic solvent is essential in the preparation of the paste, wherein, according to paragraph [CCDE] of document D1, preferably mono-and multivalent alcohols, glycols, glycol ether alcohols and glycol ethers could possibly be used. The paste is then applied to the membrane, for example, by size screen printing, and is dried at temperatures of CL-146 CD.

Since the invention (see Claim 1, part a)) excludes the presence of hydrophilic solvents, the subject

matter of the present Claims 1-12 is novel over the teaching of the closest prior art, as shown by document D1. Novelty over the remaining documents shown in the search report is likewise established, since none of these documents discloses a paste of the type in question containing only hydrophobic solvents.

Claims 1-12 therefore meet the requirements of PCT Article 33(2).

3. Inventive step

Document D1 itself gives no prompting as to emitting the hydrophilic solvent A which is identified as essential, nor is this suggested by any other prior art document. Precisely as a result thereof, as per the invention, the membrane is prevented from swelling, which likewise could not have been envisaged from the prior art.

Claims 1-12 therefore meet the requirements of PCT Article 33(3).

4. All of the claims satisfy the requirements of PCT Article 33(4), since the claimed methods can be used in the field of the production of fuel sells.

| FCT/EP 00/10129

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- 1. Claim 1 is not sufficiently supported by the description (PCT Article 6). The disclosure of a single solvent to be used as per the invention, namely Terpineol, does not sufficiently substantiate or support a claim which comprises all unpolar hydrophobic solvents.
- 2. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite document Dl or indicate the relevant prior art disclosed therein.

VERTRAG ÜBER DENTERNATIONALE ZUSAM NARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

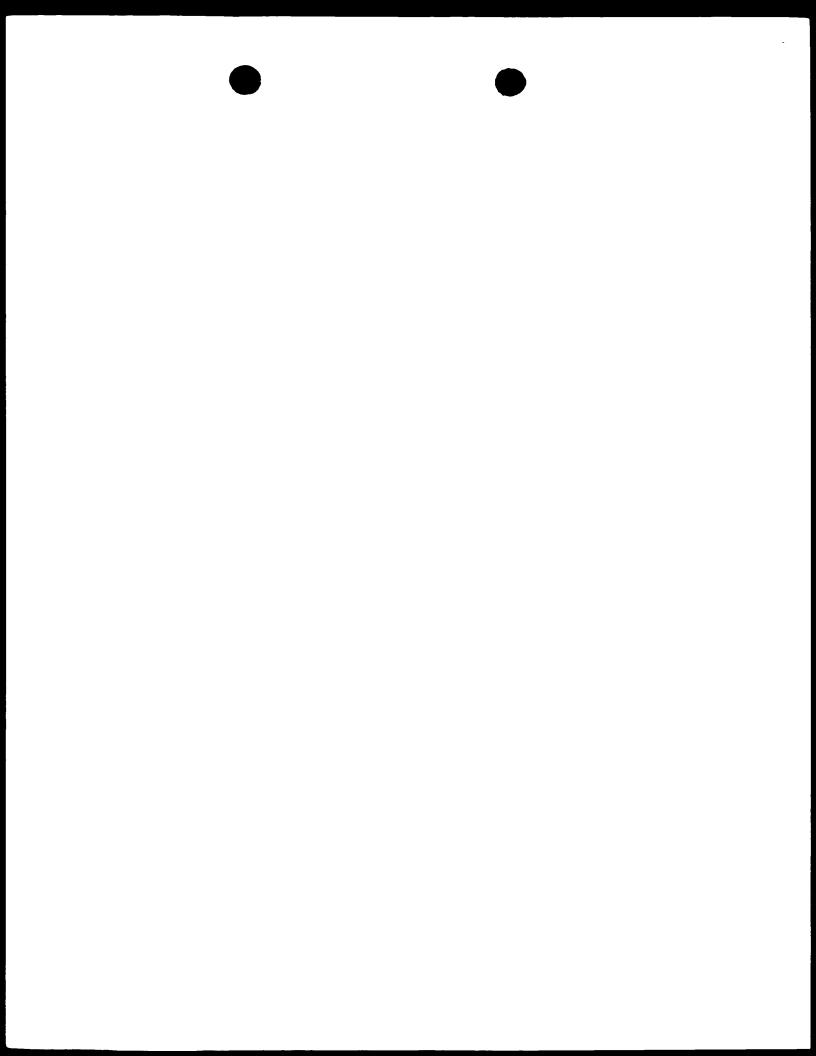
PCT T5

REO'D 27 SEP 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

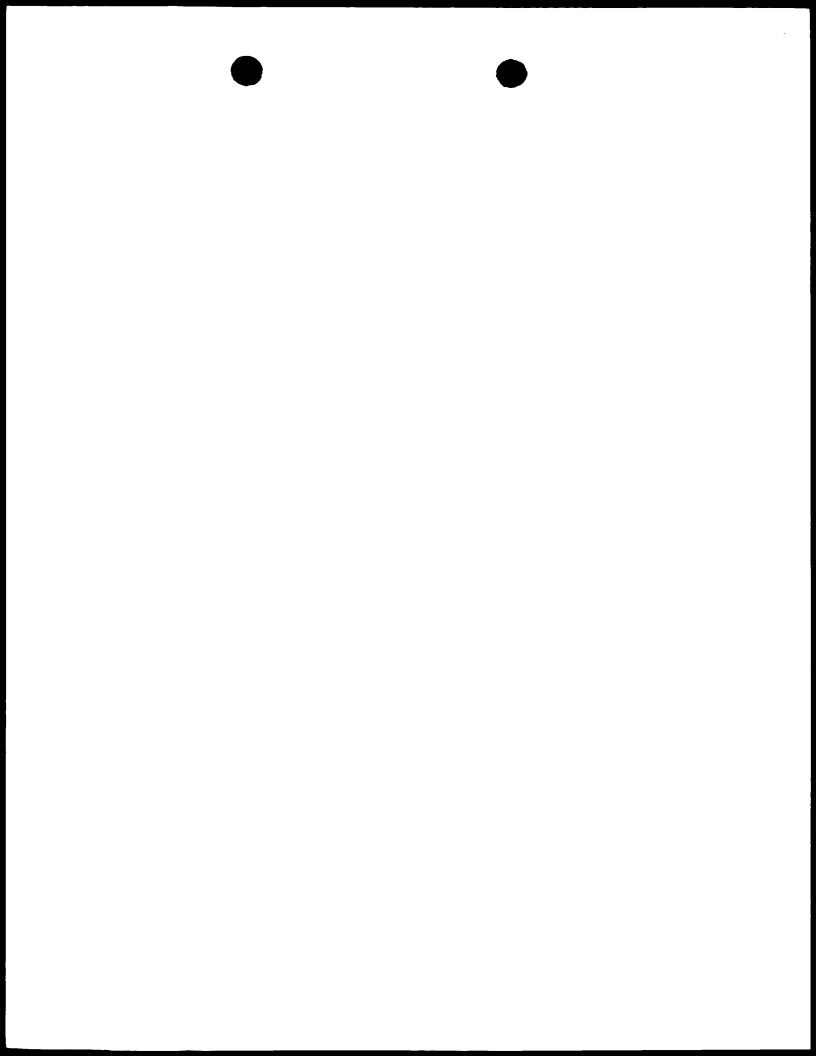
Aktenzeich G 61243	en des Anmeiders oder Anwalts	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
	ales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum(T	ag/Monat/Jahr) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)
PCT/EPO		14/10/2000	28/10/1999
Internationa H01M4/8	, ,	er nationale Klassifikation und IPK	
FORSCH	IUNGSZENTRUM JÜLICI	H GMBH et al.	
		rüfungsbericht wurde von der mit melder gemäß Artikel 36 übermit	der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten telt.
2. Diese	r BERICHT umfaßt insgesar	mt 5 Blätter einschließlich dieses	s Deckblatts.
u B	nd/oder Zeichnungen, die ge	eändert wurden und diesem Beri Frichtigungen (siehe Regel 70.16	s sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen cht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
3. Diese	r Bericht enthält Angaben zu ⊠ Grundlage des Berich		
	☐ Priorität		
111	☐ Keine Erstellung eine	s Gutachtens über Neuheit, erfin	derische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
IV	Mangelnde Einheitlich		
V			n der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der ngen zur Stützung dieser Feststellung
VI	☐ Bestimmte angeführte		
VII	Bestimmte Mängel de	er internationalen Anmeldung	
VIII	☐ Bestimmte Bemerkun	gen zur internationalen Anmeldu	ing
Datum der	Einreichung des Antrags	Datum	der Fertigstellung dieses Berichts
11/05/20	01	25.09.	2001
	Postanschrift der mit der interna auftragten Behörde:	ionalen vorläufigen Bevollt	nächtigter Bediensteter
<u>)</u>	Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 5236	Engl.	H (Village of the state of the
	Fax: +49 89 2399 - 4465	Tel Nr	. +49 89 2399 8567



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/10129

1.	Auf eing	Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (<i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)): Beschreibung, Seiten:</i>									
	1-8		ursprüngliche Fassung								
	Patentansprüche, Nr.:										
	6-1	2	ursprüngliche Fassung								
	1-5		eingegangen am	11/09/2001	mit Schreiben vom	11/09/2001					
2	Him	sichtlich der Sprac	he: Alle vorstehend genannt	en Restandteile s	tanden der Behörde i	n der Sprache, in der					
۷.	Hinsichtlich der Sprache : Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.										
	Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um										
		☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).									
		die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).									
		die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).									
3.	Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:										
		☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.									
		zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.									
		□ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.									
		□ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.									
		 □ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt. 									
		Die Erklärung, daß Sequenzprotokoll	tlichen								
4.	Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:										
		Beschreibung,	Seiten:								
		Ansprüche,	Nr.:								



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

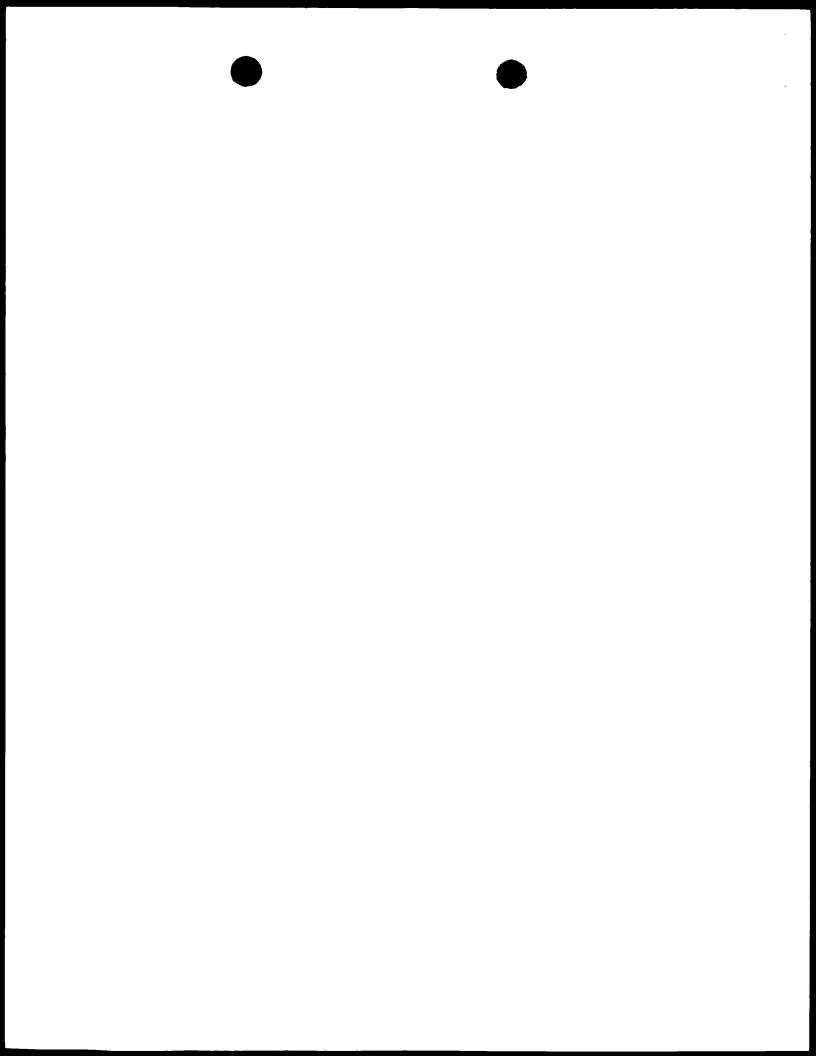
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/10129

		Zeichnungen, Blatt:						
5.	☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).							
	(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Berich beizufügen).							
6.	Etwaige zusätzliche Bemerkungen:							
V.	Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und de gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung							
1.	Fes	tstellung						
	Neu	heit (N)	Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1-12			
	Erfir	nderische Tätigkeit (ET)	Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1-12			
	Gev	verbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Nein:	Ansprüche Ansprüche	1-12			

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: siehe Beiblatt



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT



Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Dokumente

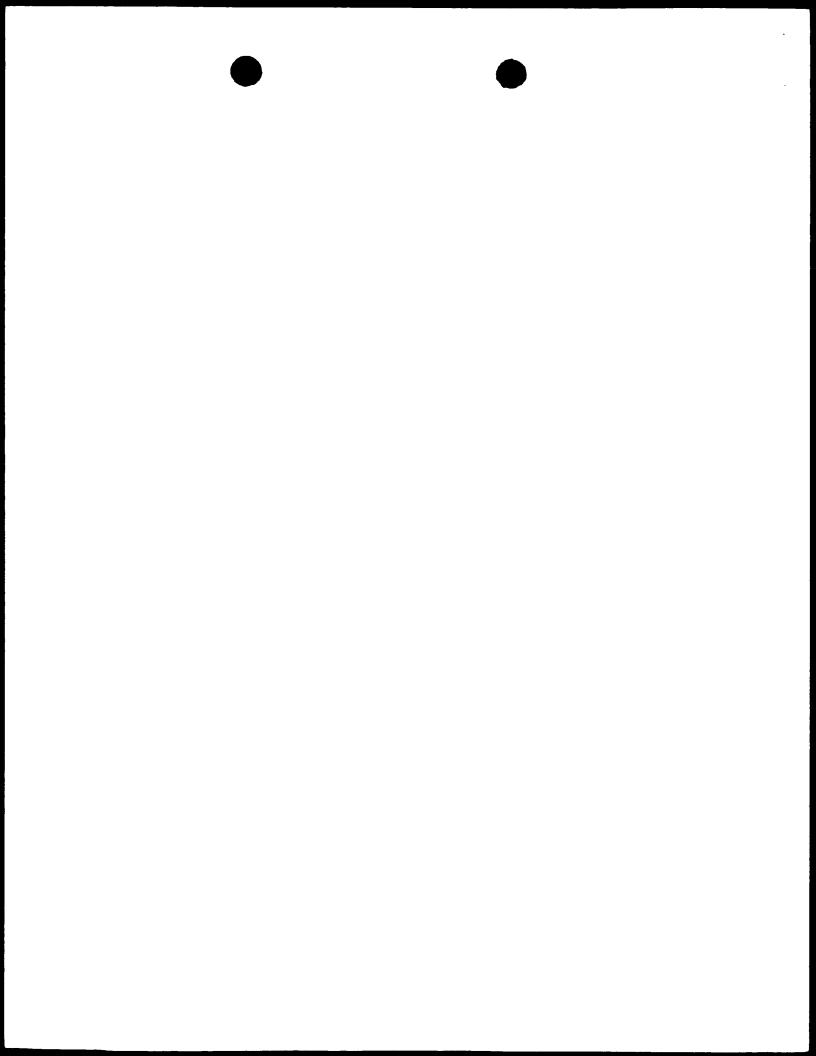
D1 =EP 0 945 910 A

2. Neuheit

D1 offenbart ein Verfahren zum Auftragen einer Tinte oder Paste, die ein katalytisch aktives Metall (beispielsweise Pt/C) und ein Polymer (Nafion) enthält, auf eine Polymermembran. Als Lösungsmittel sind unter anderem apolare, hydrophobe Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffgemische (Shellsol D70: ein Gemisch aus 50 % C11-C13 Kohlenwasserstoffen und 50 % Naphthenen) vorgesehen. Jedoch ist für die Bereitung der Paste zwingend die Anwesenheit eines zusätzlichen, hydrophilen Lösungsmittels erforderlich, wonach nach Absatz [0025] des Dokuments D1 bevorzugt ein- und mehrwertige Alkohole, Glykole, Glykoletheralkohole und Glykolether in Frage kommen. Die Paste wird dann auf die Membran beispielsweise durch Siebdruck aufgetragen und bei Temperaturen von 60 - 140 °C getrocknet.

Da die Anwesenheit von hydrophilen Lösungsmitteln erfindungsgemäß ausgeschlossen ist (siehe Anspruch 1, Teil a), ist der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1- 12 neu gegenüber der Lehre des nächstkommenden Stands der Technik, verkörpert durch Dokument D1. Neuheit gegenüber den verbleibenden, im Recherchenbericht ausgewiesenen Dokumenten ist ebenfalls gegeben, da keines dieser Dokumente eine gattungsgemäße Paste offenbart, die nur hydrophobe Lösungsmittel enthält.

Die Erfordernisse des Art. 33(2) PCT sind damit für die genannten Ansprüche 1-12 erfüllt.



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT

3. Erfinderische Tätigkeit

Dokument D1 selbst gibt keine Anregung, das als wesentlich dargestellte, hydrophile Lösungsmittel A wegzulassen, noch weist anderer Stand der Technik darauf hin. Erfindungsgemäß wird gerade dadurch die Quellung der Membran vermieden, was aus dem Stand der Technik ebenfalls nicht vorhersehbar war.

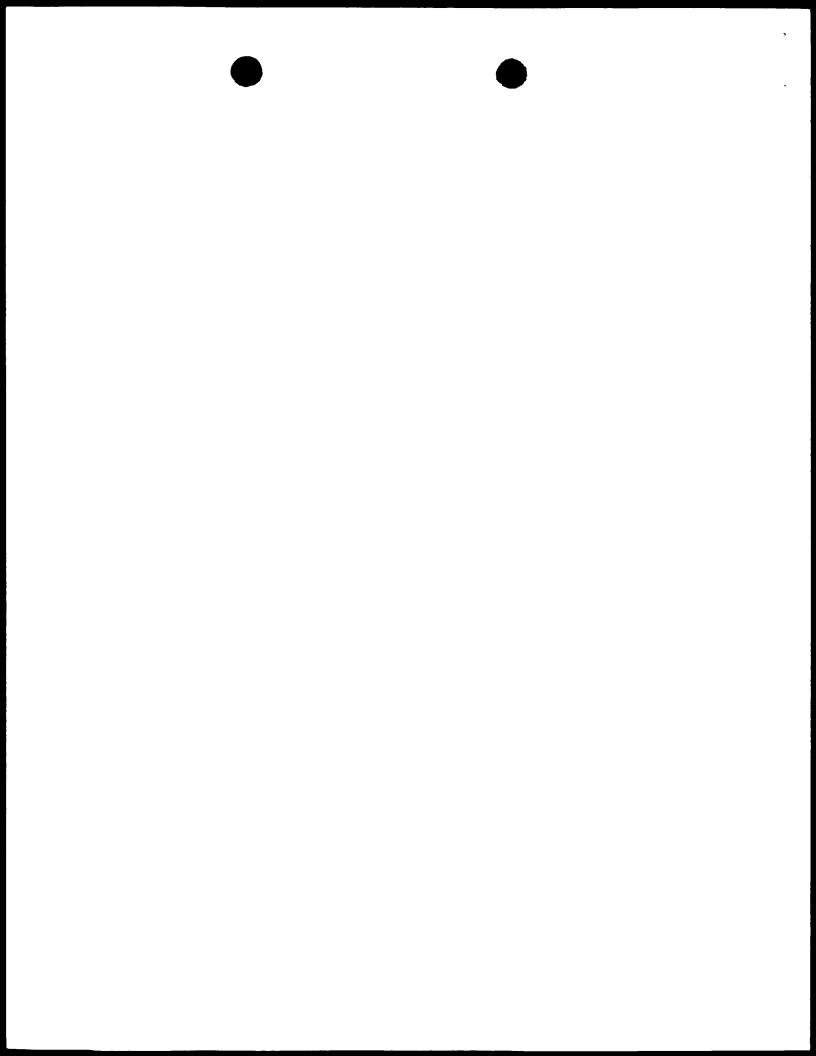
Die Erfordernisse des Art. 33(3) PCT sind damit für die Ansprüche 1-12 erfüllt.

Alle Ansprüche genügen den Bestimmungen des Art. 33(4) PCT, da die 4. beanspruchten Verfahren auf dem Gebiet der Herstellung von Brennstoffzellen Verwendung finden können.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

- Anspruch 1 ist nicht in ausreichendem Maß durch die Beschreibung gestützt (Art. 1. 6 PCT). Die Offenbarung eines einzigen erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungsmittels, nämlich Terpineol, stellt keine ausreichende Substantiierung bzw Stütze für einen Anspruch dar, der alle unpolaren, hydrophoben Lösungsmittel umfaßt.
- Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der 2. Beschreibung weder der in dem Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.



10

Forschungszentrum Jülich GebH. 52428 Jülich

PCT Anmeldung: Europa, USA, Kanada, Japan

PCI/EPUU/10129

Prio: DE 19951936.6-45 vom 28.10.1999

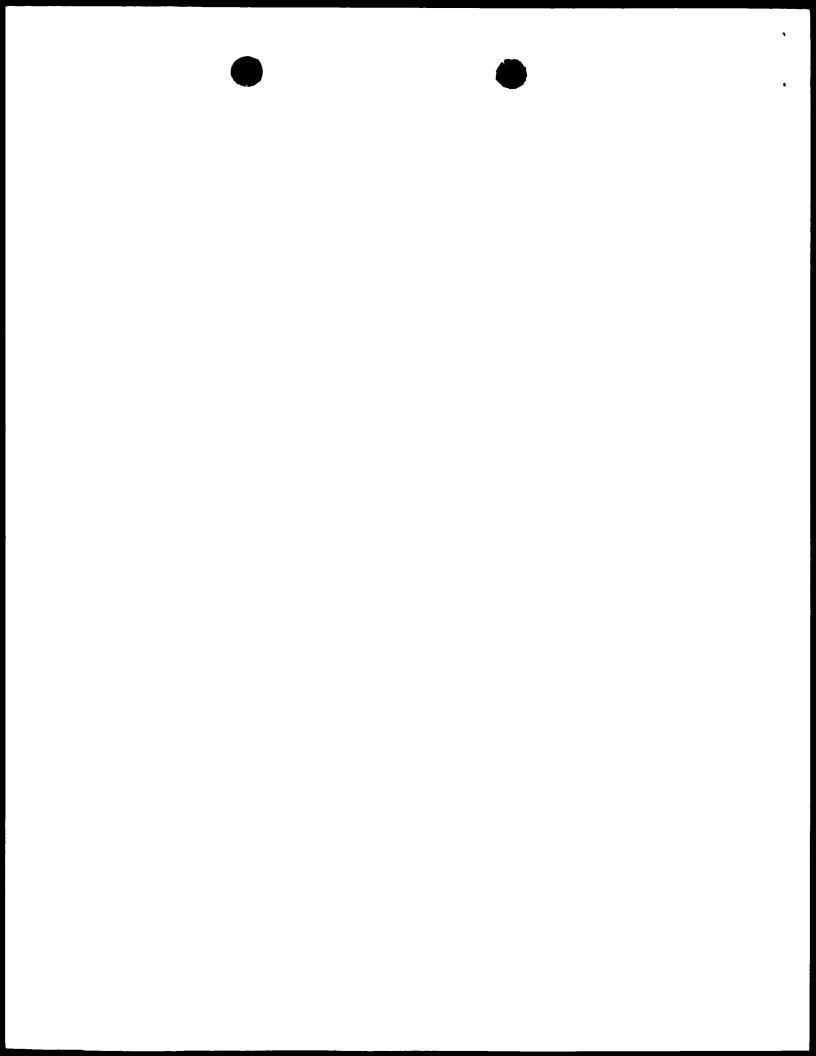
Patentansprüche

Vertahren zum Herstellen einer Membran mit aufgebrachter katalytisch aktiver Schicht für die Verwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit den Schritten

a) Verarbeitung eines unpolared Lösungsmittels, eines katalytisch aktiven Materials sowie einer Polymerlösung zu einer Paste, die keine hydrophilen Lösungs mittel enthält,

b) schichtförmiges Auftragen der Paste auf eine Polymer-Membran,

- 15 c) Verpressen der Membran mit der aufgetragenen Paste unter Zufuhr von Wärme, so daß die Lösungsmittel entweichen und das katalytisch aktive Material auf der Membran fixiert wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Paste durch Siebdruck schichtförmig auf die Membran aufgetragen wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zur Paste ein weiterer Binder zugesetzt wurde.
 - 4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei der der Paste ein Plastifizierer beigemischt wurde.
- 30 5. Verfahren, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die auf die Membran schichtförmig aufgebrachte Paste vor dem Verpressen bei Temperaturen von 30 80°C getrocknet wird.



10

Forschungszentrum Jülich Grad. 52428 Jülich

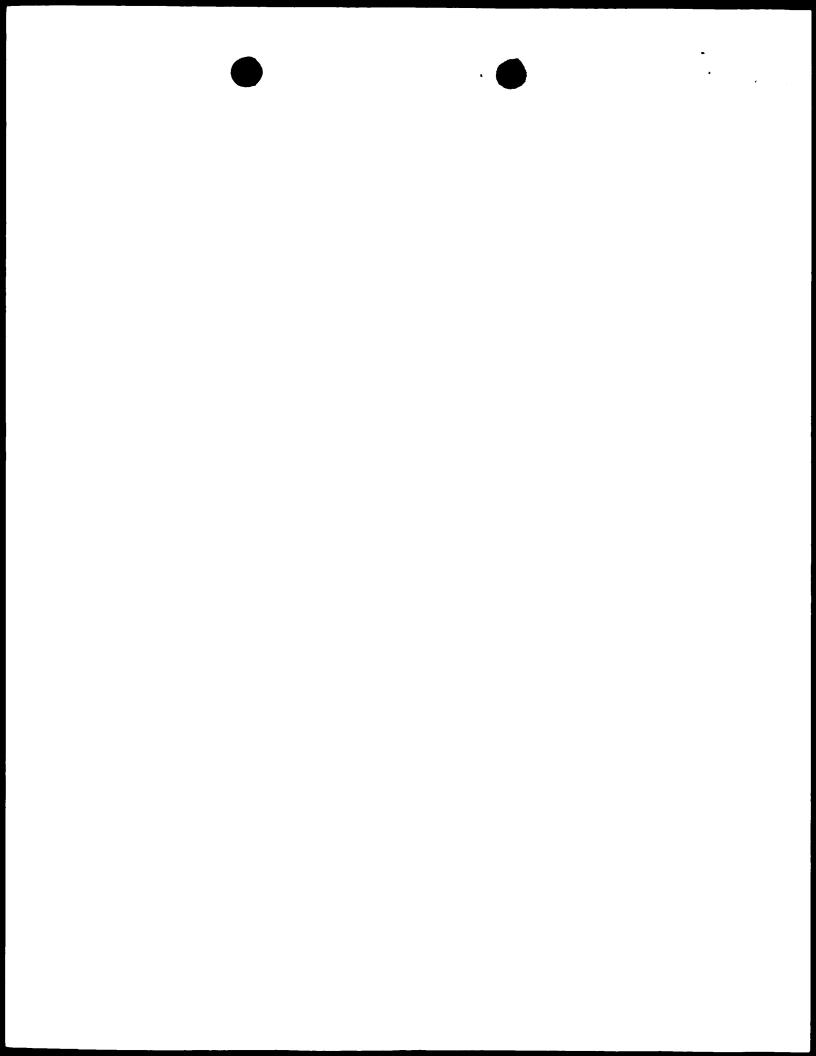
PCT Anmeldung: Europa, USA, kanada, Japan

PCT/EP00/10129

Prio: DE 19951936.6-45 vom 28.10.1999

Patentansprüche

- Verfahren zum Herstellen einer Membran mit aufgebrachter katalytisch aktiver Schicht für die Verwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit den Schritten
 - a) Verarbeitung eines papelared Lösungsmittels, eines katalytisch aktiven Materials sowie einer Polymerlösung zu einer Paste, die keine hydrophilen Lösungs mittel enthält,
 - b) schichtförmiges Auftragen der Paste auf eine Polymer-Membran,
- 15 c) Verpressen der Membran mit der aufgetragenen Paste unter Zufuhr von Wärme, so daß die Lösungsmittel entweichen und das katalytisch aktive Material auf der Membran fixiert wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Paste durch Siebdruck schichtförmig auf die Membran aufgetragen wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zur Paste
 ein weiterer Binder zugesetzt wurde:
 - 4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei der der Päste ein Plastifizierer beigemischt wurde.
- 30 5. Verfahren, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die auf die Membran schichtförmig aufgebrachte Paste vor dem Verpressen bei Temperaturen von 30 - 80°C getrocknet wird.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 3. Mai 2001 (03.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/31725 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: H01M 4/88, 8/10

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/10129

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Oktober 2000 (14.10.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 51 936.6 28. Oktober 1999 (28.10.1999) DE

Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Leo-Brandt-Strasse, 52428 Jülich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GUPTA, Ashok, Kumar [DE/DE]; Victor-Gollancz-Strasse 53, 52428 Jülich (DE), TIETZ, Frank [DE/DE]; Dr.-Weyer-Strasse 18, 52428 Jülich (DE). **BUCHKREMER, Hans, Peter** [DE/DE]: Im Mühlenkamp 31, 52525 Heinsberg (DE). **KUNDLER, Isabel** [DE/DE]; Steinstrasser Allee 19, 52428 Jülich (DE).

(74) Anwalt: GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS; Brucknerstrasse 20, 40593 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT. BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweihuchstaben-Codes, und der anderen Abkurzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

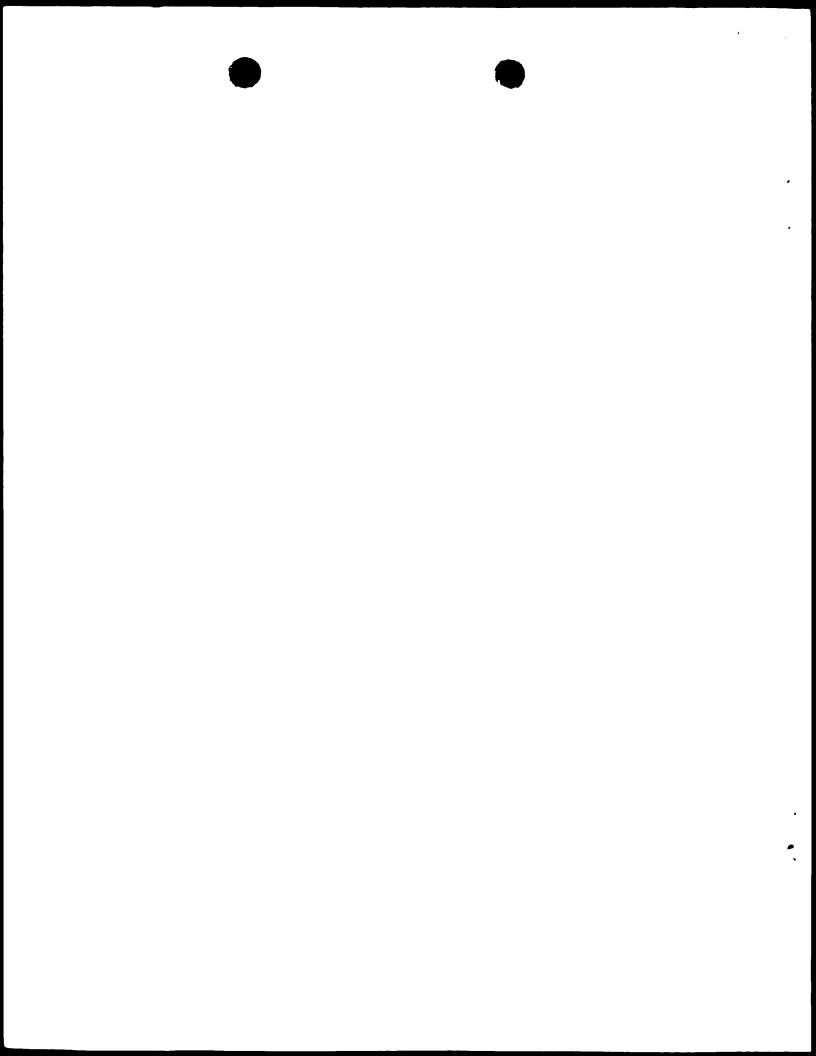
(54) Title: PRODUCTION OF CATALYST LAYERS ON MEMBRANES FOR LOW-TEMPERATURE FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON KATALYSATORSCHICHTEN AUF MEMBRANEN FÜR NIEDERTEMPERATURBRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying catalytically active material to a polymer membrane for low temperature fuel cells. According to the invention, a nonpolar solvent, a catalytically active material and a polymer solution are processed into a paste. This paste is then applied to the membrane in the form of a layer, especially by screen printing. The paste is then dried and pressed onto the membrane, heat being supplied. The use of nonpolar solvents prevents swellings from forming in the membrane. It is therefore possible to produce the desired product with only a few processing steps. Material losses are minimised by using the screen-printing technique. The method is therefore economical and simple overall.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbringung von katalytisch aktivem Material auf eine Polymer-Membran für Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Erfindungsgemäss wird ein unpolares Lösungsmittel, katalytisch aktives Material, sowie eine Polymerlösung zu einer Paste verarbeitet. Die Paste wird schichtförmig, insbesondere durch Siebdruck, auf die Membran aufgetragen. Anschliessend wird die Paste getrocknet und unter Zufuhr von Wärme mit der Membran verpreßt. Durch das Vorsehen von unpolaren Lösungsmitteln werden Quellungen der Membran vermieden. Es ist daher möglich, mit wenigen Verarbeitungsschritten das gewünschte Produkt herzustellen. Durch Vorsehen der Siebdrucktechnik werden Materialverluste minimiert.





Herstellung von Katalysatorschichten auf Membranen für Niedertemperatur - Brennstoffzellen

Die Erfindung betrifft die Herstellung einer Katalysatorschicht auf einer Membran für Niedertemperatur - Brennstoffzellen.

Aus der Druckschrift DE 44 30 958 Cl sowie aus der Druckschrift DE 195 31 852 Cl sind Brennstoffzellen bekannt,
die eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode
aufweisen. In einen an die Kathode angrenzenden Kanal
oder Raum wird ein Oxidationsmittel (z. B. Luft) und in
einen an die Anode angrenzenden Kanal oder Raum wird
Brennstoff (z. B. Wasserstoff) zugeführt.

Die Betriebsmittel gelangen zu den Elektroden und rei-5 chern sich hier ab. Anschließend treten die abgereicherten Betriebsmittel wieder aus und werden aus der Brennstoffzelle herausgeleitet.

An der Anode der aus der Druckschrift DE 195 31 852 Cl
bekannten Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des
Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die
Protonen passieren eine als Elektrolyt vorgesehene Membran und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom
Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. An der
Anode werden Elektronen freigesetzt und so elektrische
Energie erzeugt.

Katalysatorschichten sind bei einer Niedertemperatur -

Brennstoffzelle auf beiden Seiten einer Membran aufgebracht. Die Membran besteht aus Polymermaterial, so z. B. Nafion[®]. Im allgemeinen ist auf den Schichten, die aus Katalysatormaterial bestehen, jeweils eine poröse Gasdiffusionsschicht aufgebracht. Die Gasdiffusionsschicht dient sowohl der Verteilung der Reaktanden als auch der Stromableitung.

Bei einem Herstellungsverfahren wird die aktive Schicht,

also die Katalysatorschicht auf einen Träger aufgebracht.

Der Träger wird mit der Membran verpreßt, so daß die aktive Schicht an die Membran grenzt. Anschließend wird der Träger entfernt.

Obwohl mit diesem Verfahren qualitativ hochwertige Katalysatorschichten hergestellt werden können, weist es den Nachteil auf, daß mehrere Verarbeitungsschritte erforderlich sind. Darüber hinaus besteht das Risiko einer unvollständigen Übertragung des Katalysatormaterials auf die Membran, so daß ein gewisser Anteil an Katalysatormaterial nicht genutzt wird.

Um die Zahl der Arbeitsschritte zu minimieren, sollte die Katalysatormischung direkt auf die Membran aufgetragen werden. Es ist daher versucht worden, die aktive Schicht, d. h., die aus Katalysatormaterial bestehende Schicht auf eine Gasdiffusionsschicht aufzusprühen. Als Material werden dabei kohlegeträgerte Edelmetall - Katalysatoren verwendet. Anschließend wird eine Gasdiffusionsschicht auf einer Seite der Membran durch Heißpressen mit dieser verbunden. Die Katalysatorschicht befindet sich dann zwischen der Membran und der Gasdiffusionsschicht.



Zwar werden mit dem vorgenannten Verfahren die Zahl der Herstellungsschritte minimiert. Es erweist sich jedoch als problematisch, daß bei diesem Verfahren ein Lösungsmittel eingesetzt wird. Eine Quellung des Membranmateri-

- als konnte aufgrund des Lösungsmittels nicht vermieden werden. Im allgemeinen verzieht sich dann das Membranmaterial so stark, daß eine Beschichtung nicht mehr möglich ist.
- 10 Das vorgenannte Problem wird bei dem aus der Druckschrift
 "M.S.Wilson, S.Gottesfeld, J. Elektrochem. Soc., Vol. 139
 (2), L28, 1992 bekannten Verfahren gelöst, indem die
 Membran durch Unterdruck auf einem Vakuumtisch festgehalten wird, während das Katalysatormaterial mit einer
 15 schrittmotorgesteuerten Sprüheinheit aufgetragen wird.
 Das Verfahren funktioniert zwar gut, es erfordert jedoch einen erheblichen apparativen Aufwand. Es ist somit vergleichsweise teuer.
- 20 Aus der Druckschrift DE 197 05 469 C1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem mit Hilfe von Fotolack eine Maske auf ein Substrat aufgebracht wird. Katalysatormaterial, wie z. B. Platin, wird im Anschluß elektrochemisch oder durch Sputtern durch die Maske hindurch auf dem Substrat aufgetragen. Der Fotolack wird durch Belichtung entfernt. Eine Membran wird mit dem Katalysatormaterial verpreßt, welches sich auf dem Substrat befindet. Schließlich wird das Substrat abgelöst.
 - Auch das vorgenannte Verfahren zur Auftragung von Katalysatormaterial auf eine Membran weist nachteilhaft sehr viele Schritte auf.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, mit dem einfach und preiswert das Katalysatormaterial auf eine Membran aufgetragen werden kann.

5

Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des ersten Anspruchs gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

10

15

30

Anspruchsgemäß wird aus einem unpolaren Lösungsmittel, katalytisch aktivem Material sowie einer Polymerlösung eine Paste hergestellt. Durch Heißpressen wird die aufgetragene Schicht mit der Membran verbunden. Während dieses Vorgangs entweichen die Lösungsmittel.

Als katalytisch aktives Material wird typischerweise Platin eingesetzt. Nafion® stellt ein Beispiel für ein geeignetes Polymer dar. Als Lösungsmittel kann ein handelsüblicher Dünnschichtverdünner, so zum Beispiel der Dünnschichtverdünner 8470 der Firma DuPont verwendet werden. Ein solcher Dünnschichtverdünner besteht im wesentlichen aus einem Terpineol-Isomerengemisch, dem weitere Komponenten zugesetzt sind, um die Benetzung von

25 Feststoffen zu verbessern.

Erfindungswesentliche Maßnahme ist das Vorsehen eines hydrophoben, also unpolaren Lösungsmittels. Es hat sich nämlich gezeigt, daß polare Lösungsmittel wie zum Beispiel Wasser für die Quellung der Membran verantwortlich sind. Das Problem bezüglich der Quellung wird also dadurch vermieden, daß hydrophobe Lösungsmittel (unpolare Lösungsmittel) verwendet werden. Durch diese

5

10

30



Maßnahme wird es also möglich, eine Schicht auf die Membran direkt aufzutragen, unter Wärme zu verpressen und so in wenigen Verarbeitungsschritten zum gewünschten Ergebnis zu gelangen.

Die Temperatur während eines solchen Arbeitsvorganges beträgt beispielsweise 140°C. Grundsätzlich ist die Temperatur so zu wählen, daß die Lösungsmittel während des Preßvorganges verdampfen, ohne daß im übrigen die Materialien geschädigt werden. Temperaturen um die 140°C erfüllen regelmäßig diese Anforderungen.

Das katalytisch aktive Material befindet sich zweckmäßig auf einem Trägermaterial wie zum Beispiel Kohlenstoff. So wird eine große katalytisch aktive Fläche unter minimalem Einsatz von Katalysatormaterial bereitgestellt. Die Kosten für teures katalytisch aktives Material wie zum Beispiel Platin oder Rubidium werden so minimiert.

Die Polymere in der Paste dienen zum Verbinden des katalytisch aktiven Materials mit der Polymer-Membran. Idealerweise wird als Polymer in der Paste ein solches eingesetzt, aus dem die Membran besteht. Es ist so im besonderen Maße sichergestellt, daß die gewünschte Bindung des Katalysatormaterials an die Membran zuverlässig erreicht wird.

Die Paste kann durch eine Dickschicht-Technik, so zum Beispiel durch Schablonendruck, auf die Polymer-Membran aufgetragen werden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung eines Siebdruckverfahrens, da hierdurch präzise dosiert werden kann. Ferner sind die durch Siebdruck hergestellten Schichten besonders homogen.

Außerdem werden Materialverluste minimiert.

Bei einem Siebdruckverfahren wird ein von einem Rahmen eingerahmtes Sieb auf die Membran aufgelegt. Eine Paste wird mittels eines Rakels in die Poren des Siebes hineingedrückt. Anschließend wird das Sieb entfernt und die Paste liegt schichtförmig auf der Membran vor. Die Paste wird - wie bereits erwähnt - anschließend unter Wärme mit der Membran verpreßt.

10

Es können so beispielsweise 10 bis 100 μm dicke Katalysatorschichten auf der Membran aufgetragen werden.

Vorteilhaft wird die aufgetragene Paste vor dem

Verpressen zunächst bei erhöhten Temperaturen getrocknet.

Unter erhöhten Temperaturen werden Temperaturen wenig oberhalb der Zimmertemperatur verstanden. Diese liegen wesentlich unter der Temperatur, bei der die Schicht mit der Membran verpreßt wird. 50°C ist eine geeignete

Trocknungstemperatur.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird neben dem Polymermaterial ein weiterer Binder zur Paste hinzugegeben, um so die spätere Bindung des Katalysatormaterials an die Membran zu verstärken. Es können konventionelle, aus der Siebdrucktechnik bekannte Binder eingesetzt werden, soweit diese hydrophobe Lösungsmittel enthalten. Ferner sind die Binder so zu wählen, daß die im Binder vorhandenen Lösungsmittel bei den Verarbeitungstemperaturen verdampfen. Die Verdampfung sollte also insbesondere unterhalb von 140°C einsetzen.

Ein Beispiel für einen zusätzlichen Binder stellt PHE dar. Hierbei handelt es sich um Phthalsäure bis-(2-ethylhexylester). Polyvenylbuteral (PVB) oder Ethylcellulose sind weitere Beispiele für zusätzliche Binder.

Es ist ferner zweckmäßig, der Paste einen Plastifizierer hinzuzugeben. Hierdurch werden spätere Rißbildungen vermieden. An den Plastifizierer sind die vorgenannten Anforderungen zu stellen. Der Plastifizierer darf also keine polaren Lösungsmittel enthalten. Ferner müssen Lösungsmittel bei den Betriebstemperaturen verdampfen.

Ölsäure oder Phtalsäure-bis-(2-ethyl-hexylester (PHE) sind Beispiele für geeignete Plastifizierer.

Ausführungsbeispiel:

Feststoff Pt/Kohle wird mit 5 Vol.-% Nafion-Lösung der Fa. DuPont oder Fa. Fluka 1:2 Pt/Kohle:Nafion-Lösung unter Rühren vermischt, so daß die Masse homogen benetzt wird. Ein anschließender Trocknungsprozeß bei 80°C führt zu einer gleichmäßigen Umhüllung des Feststoffs mit dem Polymer. Diese Masse (0,77g) wird dann grob pulverisiert und mit (2,6g von) einem Lösungsmittelgemisch (Dünnschicht Verdünner 8470 der Fa. DuPont mit oder ohne 0,1 Gew.-% Binder) versetzt. Einige Tropfen (0,05g) Ölsäure oder PHE werden hinzugegeben, und die ganze Masse wird auf einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert. Während des Homogenisierungsvorganges wird zusätzlich etwas Lösungsmittel dazugegeben, bis eine streichfähige Paste entsteht. Dabei werden zuvor entstandene Agglomerate

mechanisch zerstört und eine einheitlich Korngröße erzielt.

Diese Paste wird durch Dickschichttechnik, in diesem Fall mit dem Siebdruck- oder dem Schablonendruck, auf die Polymer-Membran aufgetragen. Auf diese Weise können in einem Beschichtungsschritt 10-100 µm Katalysatorschicht aufgetragen werden. Eine so beschichtete Membran-Elektroden-Einheit wird schließlich bei 50°C getrocknet und die Schicht, also die Elektrode bei 130°C unter Druck auf der Membran fixiert.

Durch die erreichte Formstabilität der Membran während der Herstellung des Verbundes kann der Herstellungsprozeß leicht in eine Serienfertigung umgesetzt werden.

10

Patentansprüche

- Verfahren zum Herstellen einer Membran mit aufgebrachter katalytisch aktiver Schicht für die Verwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit den Schritten
 - a) Verarbeitung eines unpolaren Lösungsmittels, eines katalytisch aktiven Materials sowie einer Polymerlösung zu einer Paste,
 - b) schichtförmiges Auftragen der Paste auf eine Polymer-Membran,
- 15 c) Verpressen der Membran mit der aufgetragenen Paste unter Zufuhr von Wärme, so daß die Lösungsmittel entweichen und das katalytisch aktive Material auf der Membran fixiert wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Paste durch Siebdruck schichtförmig auf die Membran aufgetragen wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zur Paste ein weiterer Binder zugesetzt wurde.
 - 4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei der der Paste ein Plastifizierer beigemischt wurde.
- 30 5. Verfahren, nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die auf die Membran schichtförmig aufgebrachte Paste vor dem Verpressen bei Temperaturen von 30 80°C getrocknet wird.

6. Verfahren nach einem der vornergehenden Ansprüche, bei dem die Faste in einer Dicke von 10-100 μm auf die Membran aufgetragen wird.

5

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Nafion 8 als Polymer eingesetzt wird.

10

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bei Temperaturen von 100 °C bis 150 °C die aufgetragene Paste mit der Membran verpreßt wird.

15

9. Verfahren nach einem der vornergehenden Ansprüche, bei dem Platin als Katalysatormaterial verwendet wird.

20

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Lösungsmittel verwendet wird, welches überwiegend Terpineol enthält.

25

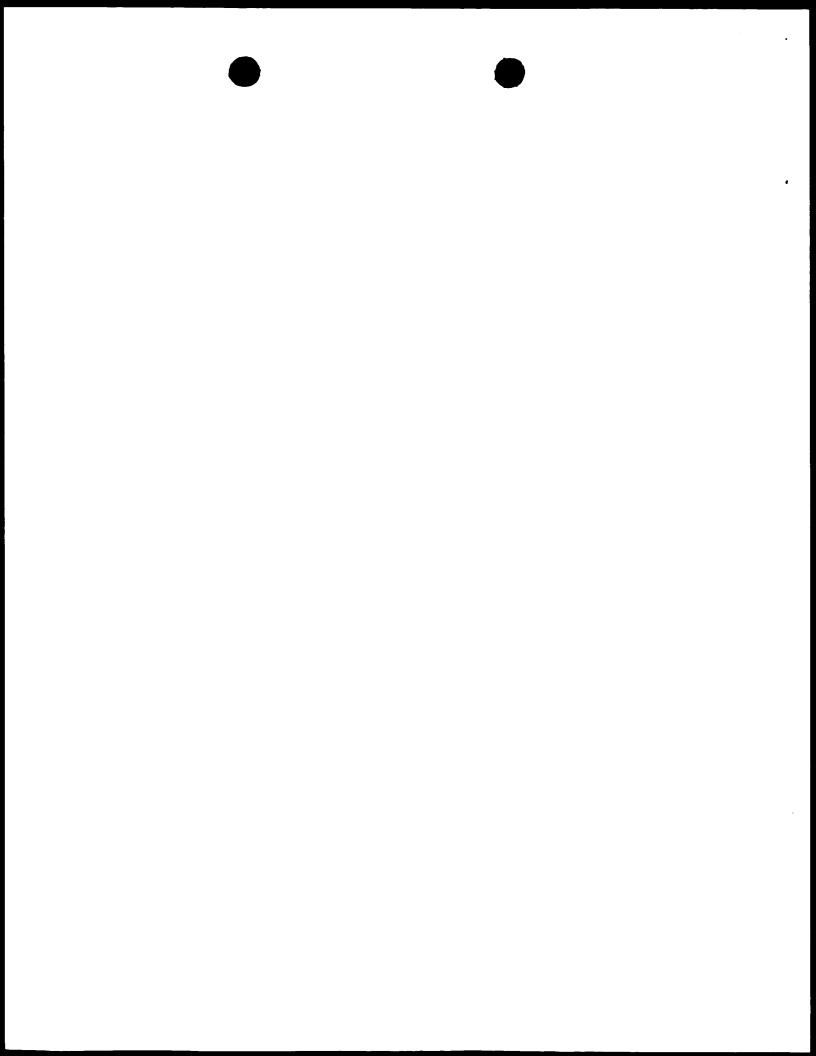
30

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Paste aus 10 bis 50 %, vorzugsweise 20 bis 30 % Gewichtsanteilen Feststoff, 0 bis 10 %, vorzugsweise 1 bis 2 % Gewichtsanteilen Binder, 0 bis 5 %; vorzugsweise 1 bis 2 % Gewichtsanteilen Flastifizierer, Rest Lösungsmittel besteht.



12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Paste 60 bis 80 Gew.-% Lösungsmittel enthält.

5

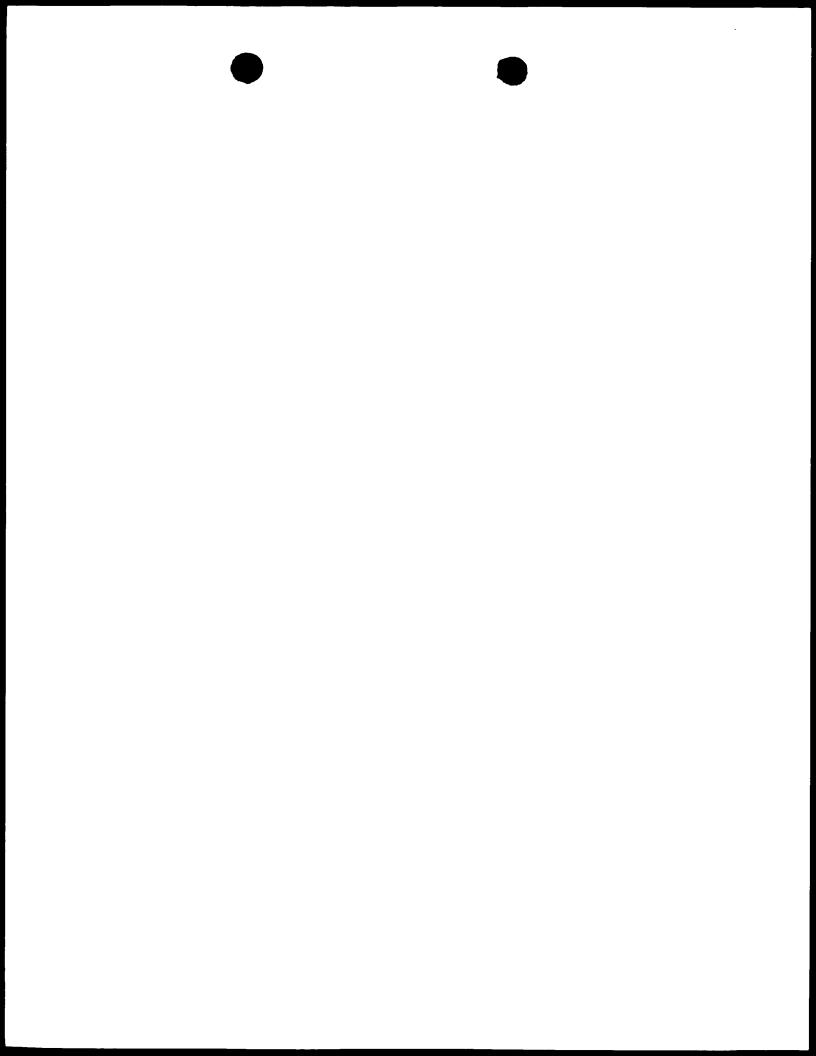


PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts G 61243 -ms	WEITERES VORGEHEN		ie Übermittlung des internationalen ormblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit der Punkt 5
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmelo	dedatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/EP 00/10129	(Tag/Monat/Jahr) 14/10/2	000	28/10/1999
Anmelder			20,10,1333
FORSCHUGNSZENTRUM JÜLICH GI	MBH et al.		
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem In			rstellt und wird dem Anmelder gemäß
Dieser internationale Recherchenbericht umfa	aßt insgesamt <u>4</u>	Blätter.	
X Darüber hinaus liegt ihm jev	weils eine Kopie der in di	esem Bericht genannten	Unterlagen zum Stand der Technik bei.
1 Grundlage des Berichts			
a. Hinsichtlich der Sprache ist die inte	rnationale Recherche au	f der Grundlage der inter	rnationalen Anmeldung in der Sprache
durchgeführt worden, in der sie eing			
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))		einer bei der Behörde ein	gereichten Übersetzung der internationalen
	_	∩ Nucleotid⊷ und/oder /	Aminosäuresequenz ist die internationale
Recherche auf der Grundlage des S in der internationalen Anme		•	•
zusammen mit der internation	•		gereicht worden ist
bei der Behörde nachträglic	_	·	gereioni worden ist.
bei der Behörde nachträglic			st.
	hträglich eingereichte sch	nriftliche Sequenzprotoko	oll nicht über den Offenbarungsgehalt der
	•		n schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,
2 Bestimmte Ansprüche ha	ben sich als nicht reche	erchierbar erwiesen (sie	ehe Feld I).
3 Mangelnde Einheitlichkeit	t der Erfindung (siehe F	eld II).	
4 Hissiahtliah dar Paraiahnung dar Erfin			
Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfir Wird der vom Anmelder eing	_	miat	
wurde der Wortlaut von der		•	
marad dar Waridadi vari dar	Demonde wie longt leonge		
Hinsichtlich der Zusammenfassung			
	egel 38.2b) in der in Feld e innerhalb eines Monats	III angegebenen Fassun	g von der Behörde festgesetzt. Der osendung dieses internationalen
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen	ist mit der Zusammenfas	sung zu veröffentlichen:	Abb. Nr
wie vom Anmelder vorgesch	nlagen		X keine der Abb.
weil der Anmelder selbst ke	ine Abbildung vorgeschla	agen hat.	
weil diese Abbildung die Ert	findung besser kennzeich	nnet.	



XSSA30768010 MA

INTERNATION ER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/EP 00/10129

Feld III

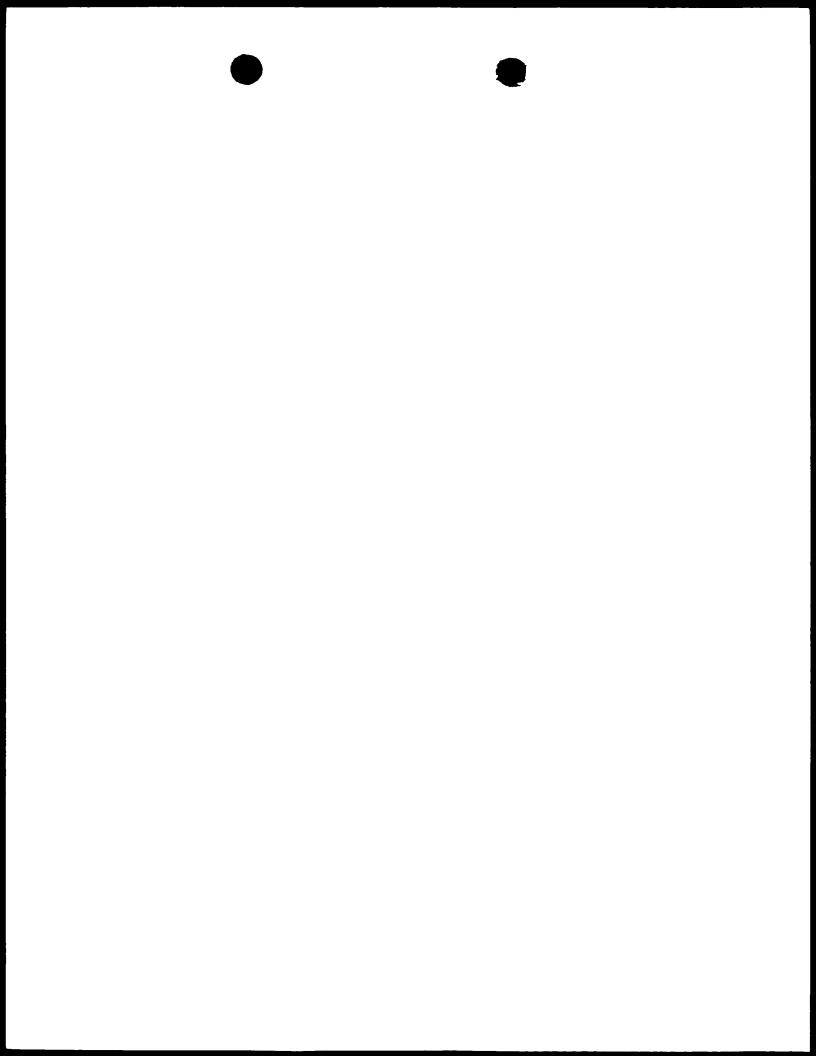
WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbringung von katalytisch aktivem Material auf eine Polymer-Membran für Niedertemperatur-Brennstoffzellen.

Erfindungsgemäß wird ein unpolares Lösungsmittel, katalytisch aktives Material, sowie eine Polymerlösung zu einer Paste verarbeitet. Die Paste wird schichförmig, insbesondere durch Siebdruck, auf die Membran aufgetragen. Anschließend wird die Paste getrocknet und unter Zufuhr von Wärme mit der Membran verpreßt.

Durch das Vorsehen von unpolaren Lösungsmitteln werden Quellungen der Membran vermieden. Es ist daher möglich, mit wenigen Verarbeitungsschritten das gewünschte Produkt herzustellen. Durch Vorsehen der Siebdrucktechnik werden Materialverluste minimiert.

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 1 (2))(Juli 1998)



INTERNATIONALER RECHENBERICHT

s Aktenzeichen PCT/EP 00/10129

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 H01M4/88

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS	WESENTLIC	H ANGESEHENE	UNTERLAGEN

Kategone°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 945 910 A (DEGUSSA) 29. September 1999 (1999-09-29) Seite 4, Zeile 11-56 Beispiele	1,2,6-9, 12
Α	DE 196 16 160 A (HOECHST AG) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) Seite 3, Zeile 20-27 Seite 4, Zeile 22-35 Beispiele 1,2	1-12
Α	US 5 330 860 A (GROT WALTHER G ET AL) 19. Juli 1994 (1994-07-19) Spalte 3, Zeile 60 -Spalte 4, Zeile 29 Spalte 5, Zeile 15-41	1-12

ΙΥΙ	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu
ட	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anneldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeidedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

08/02/2001

24. Januar 2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmachtigter Bediensteter

Engl, H

1

In ationales Aktenzeichen PCT/EP 00/10129

		PCT/EP 00/	10129
C.(Fortsetz Kategone	rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veroffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommer	ndon Toulo	0.00
	bezeichnung der Verönerhachung, sower entricenen unter Angabe der in Betracht konwier	nuen rene	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 861 222 A (WENDT HARTMUT ET AL) 19. Januar 1999 (1999-01-19) Spalte 7, Zeile 18-49 Beispiel 1		1-12
A	1		1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angahen zu Veröffentlichungen die Zusen Patentfamilie gehören

es Aktenzeichen
PCT/EP 00/10129

Im Recherchenb ngeführtes Patento		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0945910	Α	29-09-1999	DE 19812592 A BR 9900605 A JP 11329452 A	07-10-1999 06-06-2000 30-11-1999
DE 1961610	60 A	30-10-1997	BR 9708823 A CA 2253708 A DE 59701260 D W0 9740543 A EP 0896741 A ES 2146466 T JP 2000509187 T	03-08-1999 30-10-1997 20-04-2000 30-10-1997 17-02-1999 01-08-2000 18-07-2000
US 533086) A	19-07-1994	CA 2121937 A DE 69407856 D DE 69407856 T EP 0622861 A JP 2842220 B JP 7070782 A	27-10-1994 19-02-1998 06-08-1998 02-11-1994 24-12-1998 14-03-1995
US 586122	2 A	19-01-1999	DE 19611510 A EP 0797265 A JP 10003929 A	25-09-1997 24-09-1997 06-01-1998
DE 333433) A	04-04-1985	KEINE	

